

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-37618

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	D			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-181141

(22) 出願日 平成5年(1993)7月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 杉本 豊次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 尾崎 義幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大塚 敦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小堀治 明 (外2名)

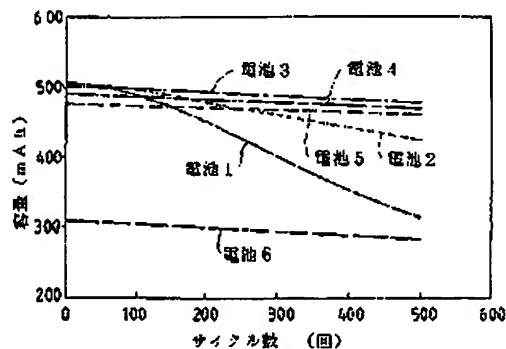
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高電圧、高容量を有し、かつ充放電サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【構成】 リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極が光学的に異方性で単一の相を持った球状粒子からなる黒鉛材料と、それよりも平均粒径が小さな他の異なる黒鉛粉末との複合炭素材からなる。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平7-37618

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物からなる正極と、非水電解液と、再充電可能な負極とを備えた非水電解液二次電池において、前記負極は光学的に異方性で単一の相を持った球状粒子からなる黒鉛材料と、それより平均粒径の小さな他の異なる黒鉛微粉末とで構成された複合炭素材であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記球状粒子からなる黒鉛材料は、ピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズに熱処理を施すことにより黒鉛化したものである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記球状粒子からなる黒鉛材料は、その球状粒子がラメラ構造を有し、X線広角回折法による002面の面間隔(d002)が3.36Å以上3.39Å以下である請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 上記複合炭素材における黒鉛微粉末の混合比は、球状材料に対して重量比で20重量%以下である請求項1乃至3の何れかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 上記複合炭素材における黒鉛微粉末の混合比は、球状材料に対して重量比で3〜15重量%である請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 上記複合炭素材における黒鉛微粉末は石炭または石炭ピッチを原料とする人造黒鉛、もしくは天然黒鉛の何れかである請求項1乃至5の何れかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池、さらに詳しくは小形、軽量で新規な二次電池の負極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小形、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池としてその期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】 従来、リチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタン等が用いられていた。これらの正極と、リチウム負極及び有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池では充放電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解液の副反応といった課題が二次電池化への大きな障害となっている。見には、高率

2

充放電特性や過放電特性においても満足するものが見出されていない。

【0004】 また昨今、リチウム電池の安全性が厳しく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においては安全性の確保が非常に困難な状態にある。

【0005】 一方、層状化合物のインターカレーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、古くから黒鉛層間化合物が二次電池の電極材料として用いられている。特に、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- イオン等のアニオンを取り込んだ黒鉛層間化合物は正極として用いられる。

【0006】 一方、 Li^+ 、 Na^+ 等のカチオンを取り込んだ黒鉛層間化合物は、負極として考えられている。しかしカチオンを取り込んだ黒鉛層間化合物は、極めて不安定であり、天然黒鉛や人造黒鉛を負極として用いた場合、電池としての安定性に欠けると共に容量も低く、更には電解液の分解を伴うために、リチウム負極の代替となり得るものではなかった。

【0007】 最近になって、各種炭化水素あるいは高分子材料を炭素化して得られた擬黒鉛材料のカチオンドープ体が負極として有効であり、利用率が比較的高く電池としての安定性に優れることが見出された。そしてこれを用いた小形、軽量の二次電池について盛んに研究が行われている。

【0008】 一方、炭素材料を負極に用いることに伴い、正極活物質としては、より高電圧を有し、かつ Li を含む化合物である LiCoO_2 や LiMn_2O_4 、更にはこれらの Co 及び Mn の一部を他元素で置換した複合酸化物を用いることが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 前述のようなある程度の乱層構造を有した擬黒鉛材料を負極材に用いた場合、リチウムの吸蔵及び放出量を求めたところ、 $100 \sim 150 \text{ mAh/g carbon}$ の容量しか得られず、また充放電に伴う炭素極の分極が大きくなる。従って、例えば LiCoO_2 等の正極と組み合わせた場合、満足のいく容量、電圧を得ることは困難である。

【0010】 一方、高結晶性の黒鉛材料を負極材に用いた場合、充電時に黒鉛電極表面で電解液の分解によるガス発生が起こり、リチウムのインターカレーション反応は進みにくいことが報告されている。しかしコークスの高温焼成体等は、若干のガス発生は伴うものの比較的高容量($200 \sim 250 \text{ mAh/g}$)を与えることが見出されている。しかしながら充放電に伴い黒鉛のC軸方向の膨張及び収縮が大きいために成形体が膨満し、元の形状を維持できなくなり、負極合剤粒子間の導電性の低下等を引き起こし充放電サイクル特性の劣化をもたらす。

【0011】 本発明は、上記のような従来の問題を解消し、高電圧、高容量を有し、かつサイクル特性に優れた

(3)

特開平7-37618

4

非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するため本発明は、負極に光学的に異方性で単一の相を持った球状粒子からなる黒鉛材料と、その平均粒径が前記球状粒子より小さい他の異なる黒鉛微粉末とで構成された複合炭素材を用いることによって、充放電に伴う成形体の膨潤、崩れから生じる負極台剤粒子間の導電性の低下を防いだものである。

【0013】一般に、化学的に黒鉛層間にインターカレートされ得るリチウムの量は、炭素6原子に対しリチウム1原子が挿入された第1ステージの黒鉛層間化合物 C_6L が上限であると報告されており、その場合活物質は 372mAh/g の容量を持つことになる。上述のような黒鉛材料を用いた場合、黒鉛の層状構造が発達であるためにインターカレートされ得るリチウム量は少なく、また充放電反応は金属リチウムに対して貴な 1.0V 付近の電位で進行するために負極材料として適するものではなかった。コークスの高温焼成体を負極に使用した場合、コークスの種類によっては初期 $200\sim 250\text{mAh/g}$ の容量を有することを見出した。

【0014】そこで、本発明者らは炭素材料粒子の形状を検討した結果、負極黒鉛材には球状粒子からなる黒鉛材料が、特にピッチの炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体を原料としたメソカーボンマイクロビーズに熱処理を施すことによって黒鉛化したものが使用できることがわかった。これらはいずれもその黒鉛化度が重要な因子であり、 002 面の面間隔(d_{002})が 3.36\AA 以上 3.39\AA 以下であることが好ましい。おおむね 3.40\AA 以上の黒鉛質の状態では他の黒鉛材料の場合と同様に容量が少なく、炭素極としての分極が大きくなる。

【0015】しかしながら上述の球状粒子からなる黒鉛材料を負極に用いた場合、初期は $200\sim 250\text{mAh/g}$ の高容量を有するが、充放電に伴い成形体の膨潤、崩れが見られ、サイクルに伴う容量劣化が大きくなる。

【0016】そこで本発明者らは上記球状粒子からなる黒鉛材料に、それよりも平均粒径が小さな他の黒鉛微粉末を添加混合し複合炭素材とすることによって、充放電サイクルを繰り返した時の成形体の膨潤、崩れによる台剤粒子間の導電性の低下を防ぐことにより、上述の問題点を解決した。

【0017】球状粒子からなる黒鉛材の粒子間隙を充填し、導電性を向上する目的から、添加する他の異なる黒鉛微粉末の平均粒径は、母材である球状粒子からなる黒鉛材料の平均粒径より小さくしなければいけないことは明らかである。

【0018】本発明で用いる黒鉛微粉末としては、一般的に市販されている石油または石炭を原料とした人造黒鉛、あるいは天然黒鉛等の微粉砕品を用いることができ

る。

【0019】黒鉛微粉末の代わりにコークスのような黒鉛材料の微粉末を用いた場合は、導電性の改善が充分でないため大幅な効果がなく、さらには上述した理由により若干の電池容量の低下を招く。また、アセチレンブラック等のカーボンブラックを添加した場合は、複合炭素材として比表面積の増大が電池充電時のガス発生を増加をもたらすことになる。

【0020】また本発明においては、球状粒子からなる黒鉛材料と黒鉛微粉末との混合比が重要であり、上記複合炭素材における黒鉛微粉末の添加量は、球状粒子からなる黒鉛材料に対して、 20 重量%以下が良く、さらに好ましくは 3 重量%以上 15 重量%以下である。 3 重量%未満では黒鉛微粉末の効果を十分に活かすことができず、サイクル特性が悪くなる。また 15 重量%、特に 20 重量%を越えた場合は球状粒子からなる黒鉛材料の充填密度が減少して電池としての容量が低下する。

【0021】一方、正極にはリチウムイオンを含む化合物である $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ 、さらには両者の Co あるいは Mn の一部を他の元素、例えば Co 、 Mn 、 Fe 、 Ni 等で置換した複合酸化物が使用できる。上記複合酸化物は、例えばリチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じてこれらを混合、焼成することによって容易に得ることができる。勿論他の原料を用いた場合においても同様に合成できる。通常その焼成温度は $650^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ の間で設定される。

【0022】電解液、セパレータについては特に限定されるものではなく、従来より公知のものが何れも使用できる。

【0023】

【作用】本発明による球状粒子からなる黒鉛材料は、その形状が球状であることがリチウムのインターカレーション/デインターカレーション反応に適しており、他の黒鉛材料に比べて電解液の分解等の副反応が比較的起こりにくい。しかしながら充放電サイクルに伴い負極成形体の膨潤が見られ、粒子間の接触が悪くなり、導電性の低下が生じるために容量劣化が顕著となる。

【0024】そこで上述の球状粒子からなる黒鉛材料に、それよりも平均粒径の小さな他の黒鉛微粉末を混合、分散させることによって台剤粒子間の接触を良好に保ち、球状粒子間の導電性の低下を防ぐことによってサイクルに伴う容量劣化を防ぐことができた。

【0025】従って、この負極をリチウム含有複合酸化物からなる正極と組み合わせることによって高電圧、高容量を有し、かつサイクル特性にも優れた二次電池を得ることが可能となる。

【0026】

【実施例】以下実施例により本発明を詳しく述べる。図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平7-37618

5

において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極及び負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部に夫々設けられている。

【0027】以下、正、負極板、電解液等について詳しく説明する。正極は $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と CoCO_3 とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗布し、乾燥後圧延して厚さ0.18mm、幅40mm、長さ260mmの極板とした。

【0028】負極は2800℃での熱処理を施したメソカーボンマイクロビーズ($d_{002}=3.37\text{\AA}$; 平均粒径6 μm) (以下、MCMBと略称する。)と人造黒*

6

*鉛微粉末(SEC製人造黒SGP-3; $d_{002}=3.37\text{\AA}$; 平均粒径3 μm)を表1に示すような混合比で混合し、この炭素材100重量部に、フッ素樹脂系結着剤100重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗布し、乾燥後圧延して厚さ0.19mm、幅40mm、長さ280mmの極板とした。そして正、負極板夫々にリードを取り付け、厚さ0.025mm、幅46mm、長さ700mmのポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収納した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/リットルの割合で溶解したものを用いた。この電解液を減圧注液後封口し、試験電池とした。そしてこれらの試験電池を充放電電流100mA、充放電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。そのサイクル特性の比較を図2に示した。

【0029】

【表1】

電池番号	母材MCMBへの黒鉛微粒子の添加量(重量%)	放電容量(mAh) <10サイクル目>
1	0	502
2	3	500
3	5	499
4	15	490
5	20	475
6	25	310

【0030】黒鉛微粉末を含まない電池1ではサイクルに伴う容量劣化が著しい。一方、黒鉛微粉末を3～15重量%混合した複合炭素材を用いた電池2～5では高容量を維持したままサイクルに伴う容量劣化が極めて少ないことがわかる。黒鉛微粉末を25重量%含んだ電池6においてはサイクル特性は比較的良好であるものの、容量が極端に小さくなってしまふ。これは黒鉛微粉末が支配的になったために、台剤の充填量が減少したことによるものである。平均放電電圧は何れの場合も約3.7Vであった。

【0031】(比較例1)実施例における、黒鉛微粉末の代わりに市販の擬人造黒鉛($d_{002}=3.42\text{\AA}$)を5重量%添加した複合炭素材を負極に用いた以外は全く実施例と同一条件で構成を行い、比較例1の電池とした。

【0032】(比較例2)実施例における、黒鉛微粉末の代わりに市販のアセチレンブラックを5重量%混合した複合炭素材を負極に用いた以外は全く実施例と同一条

件で構成を行い、比較例2の電池とした。

【0033】比較例1及び2の電池を実施例と同一条件で充放電試験を行い、そのサイクル特性を図3に示した。

【0034】比較例1の電池では、実施例の電池3に比べ初期容量が小さく、又サイクルに伴う容量劣化も大きいことがわかる。これは添加したコークス微粉末のリチウム吸蔵量が黒鉛微粉末より小さいこと、さらには球状粒子からなる黒鉛母材粒子間の導電性を向上する効果が黒鉛微粉末に比して劣っていることが原因であると考えられる。

【0035】比較例2の電池では、初期容量の大幅な低下が見られた。これは比表面積の大きなアセチレンブラックの添加が負極台剤表面での電解液の分解を促進し、リチウムのインターカレーション反応を阻害したためと考えられる。

【0036】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明

(5)

特開平7-37618

8

によれば負極に球状粒子からなる黒鉛質材料と、その平均粒径が前記球状粒子より小さい他の異なる黒鉛微粉末とで構成された複合炭素材を用いることで、高電圧、高容量を有し、サイクル特性にも優れた二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

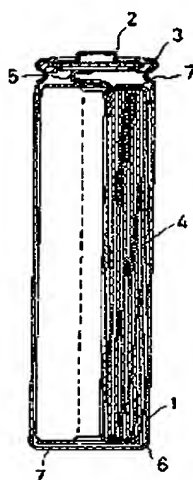
【図2】実施例のサイクル特性の比較を示す図

【図3】実施例と比較例のサイクル特性の比較を示す図*

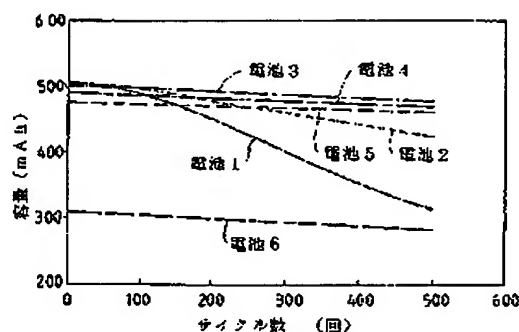
*【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

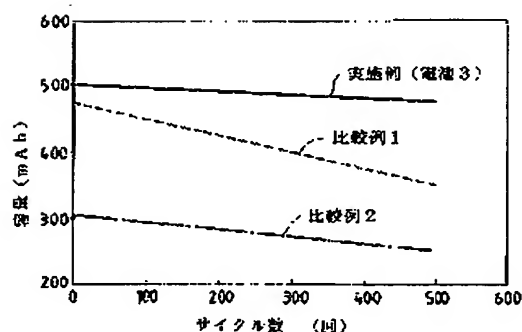
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高井 徹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内